

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-252175
 (43)Date of publication of application : 11.11.1991

(51)Int.Cl. H01L 33/00
 H01L 21/205

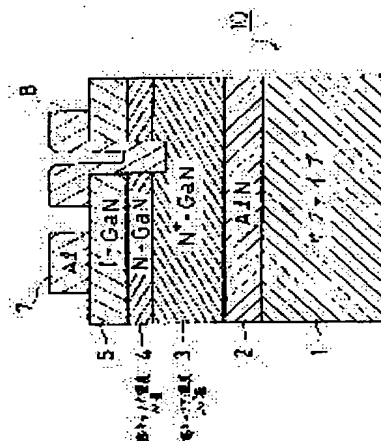
(21)Application number : 02-050209 (71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
 TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
 UNIV NAGOYA
 RES DEV CORP OF JAPAN
 (22)Dat of filing : 28.02.1990 (72)Inventor : SASA MICHINARI
 MANABE KATSUhide
 MABUCHI AKIRA
 KATO HISAYOSHI
 HASHIMOTO MASAFUMI
 AKASAKI ISAMU

(54) MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an N-type GaN compound semiconductor in which its resistivity can be controlled by controlling mixture ratio of gas containing silicon to other raw gas.

CONSTITUTION: A sapphire board 1 is vapor etched, an AlN buffer layer 2 is formed, a high carrier concentration layer 3 made of GaN is formed, and then an N⁺ type low carrier concentration layer 4 made of GaN is formed. When the layer 3 is formed by vapor growth, H₂, NH₃ as other raw gas and H₂ in which TMG held at -25° C are bubbled are fed to control flow rate of silane (SiH₄) gas diluted with H₂ is controlled as gas containing silicon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-252175

⑥ Int. Cl.⁵H 01 L 33/00
21/205

識別記号

C

庁内整理番号

8934-5F
7739-5F

④ 公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

② 特 願 平2-50209

② 出 願 平2(1990)2月28日

⑦ 発 明 者 佐 々 道 成 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑦ 発 明 者 真 部 勝 英 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑦ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑦ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

⑦ 出 願 人 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

⑦ 出 願 人 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

④ 代 理 人 弁理士 藤 谷 修

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

有機金属化合物気相成長法による窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の製造方法であって、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、前記シリコンを含むガスと前記他の原料ガスとの混合比率を制御することにより導電率の制御されたN型の窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜を得ることを特徴とする製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は導電率の制御されたN型の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法に関し、特に、青色発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光効率の改善に有効である。

【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードに、GaN系の化合物半導体が用いられている。そのGaN系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、N型のGaN系の化合物半導体から成るN層を成長させ、そのN層の上にP型不純物を添加してI型のGaN系の化合物半導体から成るI層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報)。

【発明が解決しようとする課題】

上記構造の発光ダイオードを製造する場合に、I層とN層との接合が用いられる。

そして、GaN系の化合物半導体を製造する場合には、通常、意図的に不純物をドーピングしなくても、そのGaN系の化合物半導体はN導電型となり、逆に、シリコン等の半導体と異なり、I(In

ulator)型の半導体を得るには、亜鉛をドーブしていた。又、N型のGa_{1-x}Nを得る場合には、その電率の制御が困難であった。

しかしながら、本発明者は、上記のGa_{1-x}N 発光ダイオードを製造する過程において、有機金属化合物気相成長法によるGa_{1-x}N 半導体の気相成長技術を確立するに至り、高純度のGa_{1-x}N 気相成長膜を得ることができた。この結果、従来、不純物のドーピングをしない場合には、低抵抗率のN型Ga_{1-x}N が得られたが、本発明者等の気相成長技術の確立により、不純物のドーピングなしに高抵抗率のN型Ga_{1-x}N が得られた。

一方、今後、上記のGa_{1-x}N 発光ダイオードの特性を向上させるためには、意図的に導電率の制御できるN型のGa_{1-x}N 系化合物半導体の気相成長膜を得ることが必要となってきた。

したがって、本発明の目的は、抵抗率の制御可能なN型のGa_{1-x}N 系化合物半導体の製造技術を確立することである。

【課題を解決するための手段】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

本発明の製造方法を用いて、第1図に示す構造の発光ダイオード10を製造した。

第1図において、発光ダイオード10はサファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500 ÅのAl_{0.2}Nのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2 μmのGa_{1-x}Nから成る高キャリア濃度N⁺層3と膜厚約1.5 μmのGa_{1-x}Nから成る低キャリア濃度N層4が形成されている。更に、低キャリア濃度N層4の上に膜厚約0.2 μmのGa_{1-x}Nから成るI層5が形成されている。そして、I層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度N⁺層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成

本発明は、有機金属化合物気相成長法による窒化ガリウム系化合物半導体(Al_{0.2}Ga_{0.8}N; X=0を含む)の製造方法であって、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、シリコンを含むガスと他の原料ガスとの混合比率を制御することにより、導電率の制御されたN型の窒化ガリウム系化合物半導体(Al_{0.2}Ga_{0.8}N; X=0を含む)を得ることを特徴とする。

【発明の作用及び効果】

本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長過程において、シリコンを含むガスと、他の原料ガスは同時に流され両ガスの混合比率が制御される。この結果、窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長膜にシリコンが取り込まれ、そのシリコンはドナーとして作用する。N型気相成長膜の導電率はシリコンを含むガスと他の原料ガスとの混合比率を制御することで変化させることができる。

【実施例】

長により製造された。

用いられたガスは、NH₃とキャリアガスH₂とトリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下「TMA」と記す)とシラン(SiH₄)とジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。

次に、H₂を流速2 ℓ/分で反応室に流しながら温度1200℃でサファイア基板1を10分間気相エッチングした。

次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を流速20 ℓ/分、NH₃を流速10 ℓ/分、15℃に保持したTMAをバブリングさせたH₂を50 cc/分で供給してAl_{0.2}Nのパッファ層2が約500 Åの厚さに形成された。

次に、TMAの供給を停止して、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 ℓ/分、他の原料ガスとしてのNH₃を10 ℓ/分及び、-15

てに保持したTMGをバブリングさせた H_2 を100 cc/分で流し、シリコンを含むガスとして H_2 を0.86 ppmまで希釈したシラン(SiH_4)を200 ml/分で30分流して、膜厚約2.2 μm 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/cm^3$ のGa N から成る高キャリア濃度 N^+ 層3を形成した。

続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 H_2 を20 cc/分、 NH_3 を10 cc/分、-15℃に保持したTMGをバブリングさせた H_2 を100 cc/分で20分間流して、膜厚約1.5 μm 、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/cm^3$ 以下のGa N から成る低キャリア濃度 N 層4を形成した。

次に、サファイア基板1を900℃にして、 H_2 を20 cc/分、 NH_3 を10 cc/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、DBZを 1.5×10^{-4} モル/分の割合で供給して、膜厚0.2 μm のGa N から成るI層5を形成した。

このようにして、第2図に示すような多層構造が得られた。

次に、第3図に示すように、I層5の上に、ス

13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 N^+ 層3及びI層5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

次に、第7図に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のAl層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 N^+ 層3の電極8、I層5の電極7を形成した。

このようにして、第1図に示す構造のMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造の窒化ガリウム系発光素を製造することができる。

上記の製造過程において、高キャリア濃度 N^+ 層3を気相成長させるとき、 H_2 を20 cc/分、他の原料ガスとしての NH_3 を10 cc/分及び、-15℃に保持したTMGをバブリングさせた H_2 を100 cc/分で流し、シリコンを含むガスとして H_2 を0.86 ppmまで希釈したシラン(SiH_4)を10 cc/分～300 cc/分の範囲で制御することにより、高キャリア濃度 N^+ 層3の抵抗率は、第8図に示すように、 $3 \times 10^{-1} \Omega$

バブリングにより SiO_2 層11を2000Åの厚さに形成した。次に、その SiO_2 層11上にフォトレジスト12を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト12を高キャリア濃度 N^+ 層3に対する電極形成部位のフォトレジストを除去したパターンに形成した。

次に、第4図に示すように、フォトレジスト12によって覆われていない SiO_2 層11をフッ酸系エッチング液で除去した。

次に、第5図に示すように、フォトレジスト12及び SiO_2 層11によって覆われていない部位のI層5とその下の低キャリア濃度 N 層4と高キャリア濃度 N^+ 層3の上面一部を、真空度0.04 Torr、高周波電力0.44 W/cm 2 、 CCl_2F_2 ガスを10 ml/分で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。

次に、第6図に示すように、I層5上に残っている SiO_2 層11をフッ酸で除去した。

次に、第7図に示すように、試料の上全面にAl層13を蒸着により形成した。そして、そのAl層

13から $8 \times 10^{-8} \Omega/cm$ まで変化させることができる。

なお、上記方法では、シラン(SiH_4)を制御したが他の原料ガスの流量を制御しても良く、また、両者の混合比率を制御して抵抗率を変化させても良い。

また、本実施例ではSiドープメント材料としてシランを使用した。Siを含む有機化合物例えばテトラエチルシラン($Si(C_2H_5)_4$)などを H_2 でバブリングしたガスを用いても良い。

このようにして、高キャリア濃度 N^+ 層3と低キャリア濃度 N 層4とを抵抗率の制御可能状態で形成することができた。

この結果、上記の方法で製造された発光ダイオード10の発光強度は、0.2 mcdであり、従来のI層とN層とから成る発光ダイオードの発光強度の4倍に向上した。

又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

4. 図面の簡単な説明

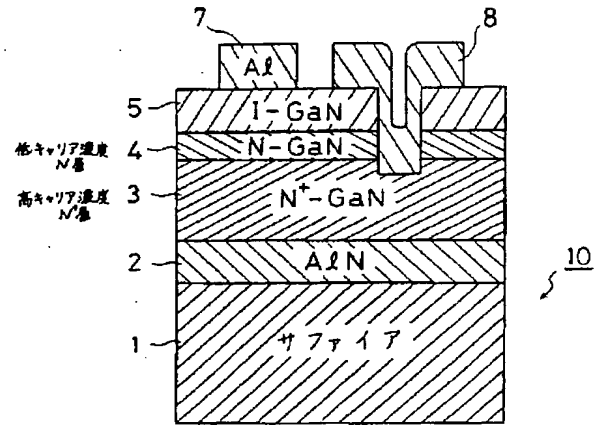
第1図は本発明の具体的な一実施例に係る発光

ダイオードの構成を示した構成図、第2図乃至第7図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第8図はシランガスの流量と気相成長されたN層の電気的特性との関係を示した測定図である。

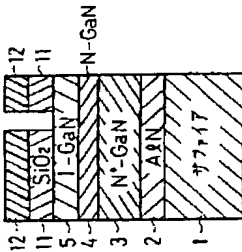
- 1 0 ……発光ダイオード 1 ……サファイア基板
2 ……バッファ層 3 ……高キャリア濃度N⁺層
4 ……低キャリア濃度N層 5 ……I層
7, 8 ……電極

特許出願人 豊田合成株式会社
特許出願人 株式会社豊田中央研究所
特許出願人 名古屋大学長
特許出願人 新技術事業団
代理人 弁理士 藤谷 修

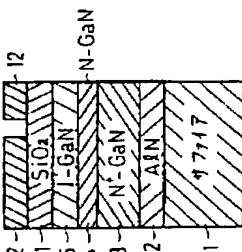
第1図



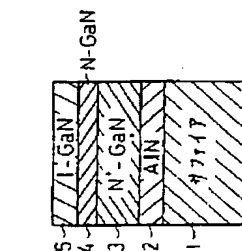
第4図



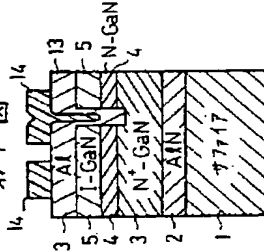
第3図



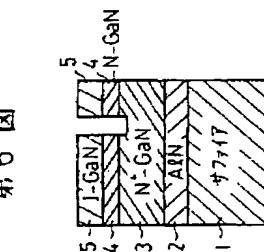
第2図



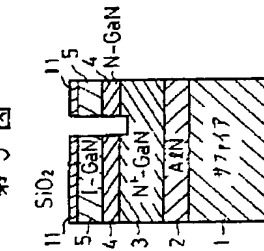
第7図



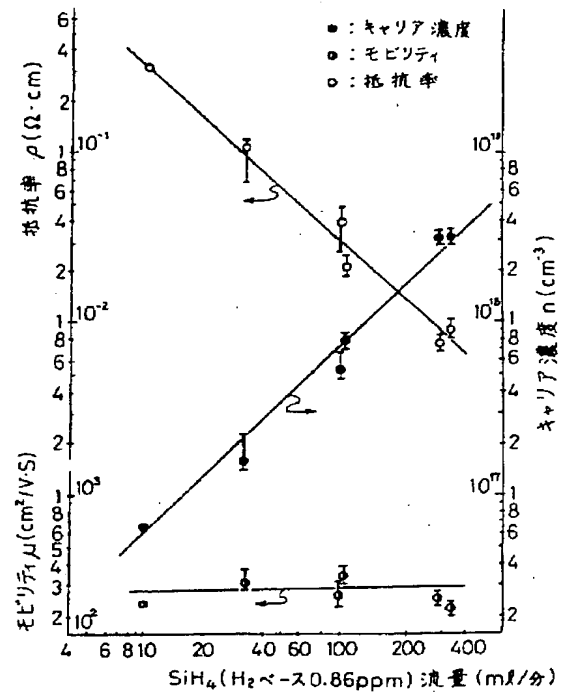
第6図



第5図



第8図



第1頁の続き

⑫発明者	馬 淵	彰	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑬発明者	加 藤	久 喜	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑭発明者	橋 本	雅 文	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
⑮発明者	赤 崎	勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)12月13日

【公開番号】特開平3-252175

【公開日】平成3年(1991)11月11日

【年通号数】公開特許公報3-2522

【出願番号】特願平2-50209

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

21/205

【FI】

H01L 33/00

C 7809-2K

21/205

8617-4M

予 続 補 正 書

129

平成 7 年 10 月 13 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 平成 2 年特許願第 50209 号

2. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

愛知県名古屋市中川区千種区不老町(番地なし)

名称

名古屋大学員

加藤 延夫

4. 代理人

愛知県名古屋市中川区一海通1丁目23番地

土屋ビル3F

電話 052(363)2558

(8712) 弁護士 阪谷 修

5. 補正により増加する請求項の数 1

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲の欄」及び「発明の詳細な説明の欄」

7. 補正の内容

「特許請求の範囲の欄」

別紙の通り

II 発明の詳細な説明の欄を次の通り訂正する。

(1) 明細書第4頁第7行目に「N型の窒化ガリウム」とあるを「窒化ガリウム」と訂正する。

(2) 明細書第4頁第16行目に「N型窒化成長膜」とあるを「窒化成長膜」と訂正する。

2. 特許請求の範囲

1. 有機金属化合物気相成長法による窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の製造方法であって、シリコンを含むガスを他の原料ガスと同時に流すことにより気相成長させる過程において、前記シリコンを含むガスと前記他の原料ガスとの混合比率を制御することにより導電率の制御された窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜を得ることを特徴とする製造方法。

2. 前記導電率の制御された窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜はサファイア基板上に形成されることを特徴とする請求項1の製造方法。

3. 前記導電率の制御された窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜はサファイア基板上に形成されたバッファ層上に形成されることを特徴とする請求項1の製造方法。

4. 前記導電率の制御された窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜は、抵抗率 $3 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御されることを特徴とする請求項1乃至請求項3の製造方法。

5. 前記導電率の制御された窒化ガリウム系化合物半導体($Al_xGa_{1-x}N$; $x=0$ を含む)の気相成長膜は、シラン(SiH_4)ガス又はテトラエチルシラン($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)を $10 \sim 300 \text{cc/分}$ の範囲で供給することで、導電率が制御されることを特徴とする請求項1乃至請求項4の製造方法。